

## 合金鐵 製造工程에서 發生되는 粉塵의 物性

\*申康浩\* · 宋泳俊 · 玄鐘泳 · 曹泳根 · 徐淳一\*\* · 朴贊勳 · 趙東星

\*三陟大學校 資源工學科, 仁荷大學校 資源工學科, \*\*仁川選鋼株式會社

### A Study on the Properties of the Dusts from Ferroalloy Manufacture

\*Kang Ho Shin\*, Young Jun Song, Jong Yeong Hyun, Young Keun Cho,  
Soon Il Suh\*\*, Charn Hoon Park and Dong Sung Cho

*\*Department of Mineral & Energy Engineering, Samchok National University.*

*Department of Mineral & Energy Resources Engineering, Inha University,*

*\*\*Inchon Magnetic Dressing Co., Ltd*

#### 요 약

합금철 제조공정의 분진에서 망간을 재활용 하기 위한 자료를 얻으 목적으로 분진의 입도와 형상 그리고 자성에 따른 조성을 조사하였다. 고탄소페로망간과 실리콘망간의 제조공정에서 발생하는 분진의 메디안경은 6.0  $\mu\text{m}$ 이고, Ca함량이 25.4% Mn함량은 13.5%이며, Mn성분은 주로 합금철의 산화물로 존재하기 때문에 입도분급이나 자력선별로는 망간의 품위나 실수율을 높이기 어려울 것으로 판단된다. 그러나 중 저탄소페로망간 제조공정의 분진 중에서 Bag Filter에 포집되는 분진은 0.2~2  $\mu\text{m}$ 의 구형이고, Mn함량이 63.1%이며, 주로  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 로 존재하기 때문에 망간을 재활용하기 위한 좋은 원료가 될 수 있다. 또한 Cooler에 포집되는 분진의 메디안경은 5.8  $\mu\text{m}$ 이고, 13  $\mu\text{m}$ 를 기준으로 크게 2개의 입단으로 나누어지며, 미립자의 입단에  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 구형입자, 조립자의 입단에는  $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 의 속이 빈 구형입자와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 입자들이 농집되는 경향이 크므로 입도분급이나 자력선별로 Mn의 품위를 높일 수는 있으나 실수율이 46%에 지나지 않는다.

주제어: 분진, 망간, 재활용, 입도분급, 자력선별

#### ABSTRACT

The study investigated the properties of the dusts from ferroalloy manufacture. The chemical composition, composition material, particle size and shapes of the bulk dust, sized dust and magnetically separated dust were investigated. As the result, we suppose that the dust from High Carbon Ferromanganese Manufacturing Process is not sufficient as source material of Mn because of the low Mn content (13.5%) and complicated composition material. The dust from Bag Filter of AOD Process is mainly made up of 0.2~2  $\mu\text{m}$   $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannite) particle in spherical shape and the Mn content is 63.1%. The dust from Cooler of AOD Process is mainly made up of coarse  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ ,  $\text{SiO}_2$  and fine  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

**Key words:** dust, manganese, recycling, sizing, magnetic separation.

#### 1. 서 론

우리 나라의 페로망간 생산량은 총 165,000톤/년 (1995) 정도이며, 주로 탄소의 함량이 5% 이상인 고탄

소페로망간을 전기로 방식으로 생산한다. 그러나 고탄소 페로망간의 과잉생산으로 합금철 제조업체들은 탄소의 함량이 낮은 중탄소 혹은 저탄소페로망간의 생산량을 늘리고 있는 실정이다.

고탄소페로망간의 제조공정에서 발생하는 분진은 생산량의 약 1%로 알려져 있고, 고탄소페로망간을 중·저

\* 1999년 2월 24일 접수, 5월 3일 수리

\* E-mail: skangho@samchok.ac.kr

탄소페로망간으로 전환시키는 공정들 중에서 국내에 도입된 AOD(Argon Oxygen Decarburization)<sup>1)</sup>공정은 탄소를 제거하기 위하여 합금철의 용융액에 산소와 아르곤을 취입하기 때문에 생산량의 약 5~10%의 분진이 발생된다고 한다. 따라서 1997년도에 국내에서 집진된 고탄소페로망간 분진(Mn함량 10~20%)의 량은 3,000톤/년 정도이고, 중·저탄소페로망간 분진(Mn함량 40~65%)은 2,200톤/년 정도로 조사되었지만, 앞으로 중·저탄소페로망간 생산량의 증가에 따라 분진의 발생은 더욱 증가될 것이 예상된다.

지금까지 합금철 제조공정에서 포집된 분진의 대부분이 폐기물처리업체에 위탁되어 매립되고 있지만, 일부 공장에서는 분진을 조립(pelletizing)하여 공정에 재투입하는 방법도 시도되고 있다. 그러나 조립시킨 분진을 공정에 재투입하면 첨가된 점결제가 상품의 질을 떨어뜨리거나 공정의 효율을 저하시킬 우려가 있으며, 단순한 매립도 환경을 오염시킬 우려가 크기 때문에 분진의 효율적인 무해화나 재활용을 위한 연구가 절실히 필요할 실정이다.

따라서 본 연구에서는 합금철 제조공정에서 발생하는 분진의 재활용을 위한 기초 자료를 얻을 목적으로 분진의 입도와 형상 그리고 자성에 따른 조성의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 국내의 D 합금철 제조업체에서 발생된 분진이다. A시료는 고탄소페로망간과 실리콘망간 제조공정의 전기로에서 발생된 분진을 집진기에서 채취한 것이고, B시료와 C시료는 중·저탄소페로망간 제조공정의 전로에서 발생된 분진으로, 기류를 냉각시키는 Cooler에서 채취한 것이 C시료이고, Cooler를 통과한 작은 입자들을 집진하는 Bag Filter에서 채취한 것이 B시료이다. 채취된 시료들은 각각 균질하게 혼합한 다음 밀봉용기에 보관하고 실험에 사용하였다.

분진을 구성하는 입자의 형상과 개략적인 크기는 SEM(Hitachi, X-650)으로 관찰하였으며, 입도는 입도분석기

(Cilas 1064, Laser type)로 측정하였다. 원소분석은 ICP(Perkin Elmer, Plasma-40), AA(Thermo Jarrell Ash, AA-Scan4), 분광광도계(Kontron, Uvikon 930)를 병용하였으며, AA에서 Mn, Fe, Si는 AAS로 Ca, Mg, Na, K는 AES로 측정하고, 분광광도법에서 Mn은 Formaldoxime method, Fe는 Phenant-hroline method, Si는 Heteropoly blue method로 측정하였다. 그리고 입자의 미세한 부분의 분석은 EDS(KeveX)와 EPMA (Jeol, JXA-8600)를 사용하였으며, 각 시료들의 조성은 XRD (Philips, PW-1700)로 얻은 자료를 Hanawalt<sup>2)</sup>을 기본으로 하는 Philips사의 program으로 동정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 채취된 각 시료의 원소성분을 보인 것으로, A시료는 Mn의 함량이 13.51%, Ca의 함량은 25.43%이며, B시료는 Mn이 63.07%, Ca은 0.49%이고, C시료는 Mn이 43.58%, Ca은 15.39%의 함량을 보인다. 그러므로 이들 분진을 망간원으로 재활용하기 위해서는 B시료가 가장 유리하며, A시료와 C시료는 많은 양의 Ca을 제거하여야 함을 알 수 있겠다.

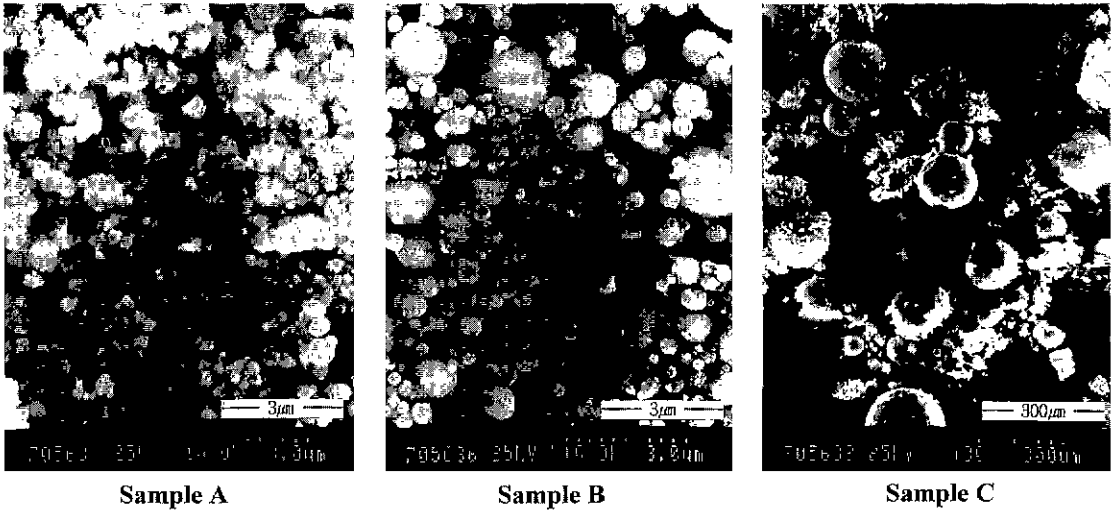
Fig. 1은 각 시료의 SEM 사진으로, A시료는 대부분이 0.3  $\mu\text{m}$  이하로 보이는 입자들이 응집된 불규칙한 형상을 나타낸다. 이와 같은 응집현상은 시료 내에 존재하던 CaO의 미세분말이 공기 중의 수분과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>로 변화되는 과정에서 주변입자들을 흡착하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 그리고 B시료는 대부분이 0.2~2  $\mu\text{m}$ 의 균일한 구형입자이고, C시료는 크기가 10  $\mu\text{m}$  이하의 구형입자로 부터 200  $\mu\text{m}$ 에 이르는 불규칙한 형상의 입자들로 구성된다.

Fig. 2는 각 시료의 입도를 분석한 것으로, 시료에 포함된 수화반응을 일으킬 수 있는 물질을 고려하여 에틸알코올에 현탁시켜 입도분석기로 측정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 각 시료의 매디안경<sup>3,4)</sup>(median diameter)이 A시료는 6.0  $\mu\text{m}$ , B시료 0.8  $\mu\text{m}$ , C시료가 5.8  $\mu\text{m}$ 이고, 입도분포도 면적의 68%에 해당하는 구간은 A시료가 1.4~18  $\mu\text{m}$  B시료 0.2~2  $\mu\text{m}$ , C시료는

Table 1. Chemical composition of the dusts from ferroalloy manufacture

(wt.%)

Element	Mn	Fe	Si	Ca	Mg	K	Na	Pb	Zn	Al
Sample A	13.51	3.50	3.18	25.43	1.57	2.99	0.34	0.30	1.10	0.70
Sample B	63.07	2.36	0.41	0.49	0.12	0.60	0.11	0.39	0.20	0.05
Sample C	43.58	4.59	3.06	15.39	0.44	0.14	0.07	0.04	0.05	0.16



Sample A Sample B Sample C  
 Fig. 1. Scanning electronic micrographs of the dusts from ferroalloy manufacture

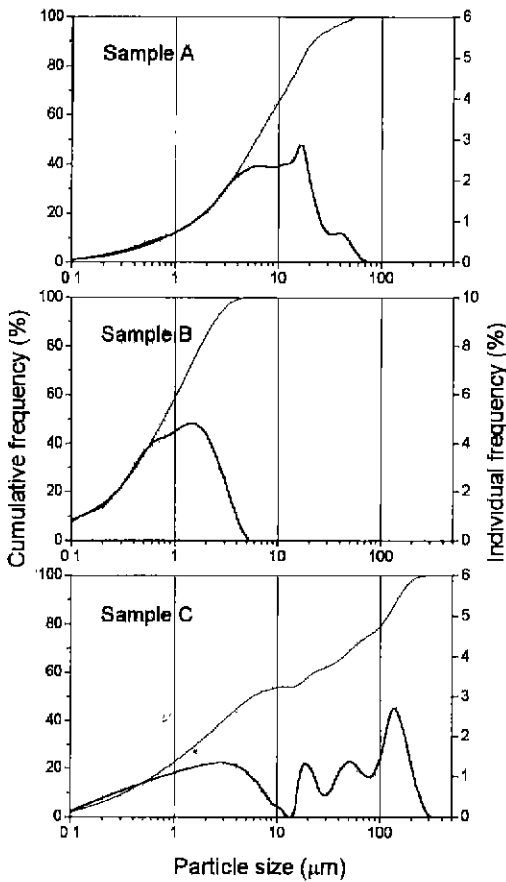


Fig. 2. Particle size of the dusts from ferroalloy manufacture

0.6~130 µm이므로 B시료가 가장 미세하고 대수정규분포에 가깝고, C시료가 가장 불균일함을 보인다. 특히 C시료의 입도분포는 4개의 입단으로 구성되며, 그 중에서 13 µm를 기준으로 한 좌우의 입단은 완전히 분리되기 때문에 입도에 따른 성분이 다르다면 입도분급에 의한 선별의 가능성을 보여 준다고 할 수 있겠다.

Fig. 3은 X선회절 분석으로 각 시료를 구성하는 물질들의 결정화 정도를 알아 본 결과이다. A시료에서 회절

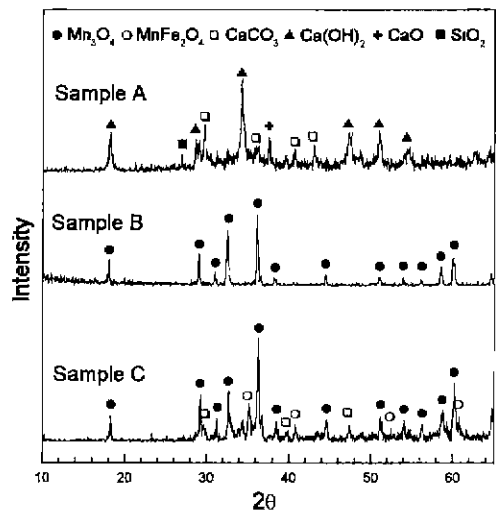


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the dusts from Ferroalloy Manufacture.

**Table 2.** Chemical composition of amorphous solids contained in sample A (atom.%)

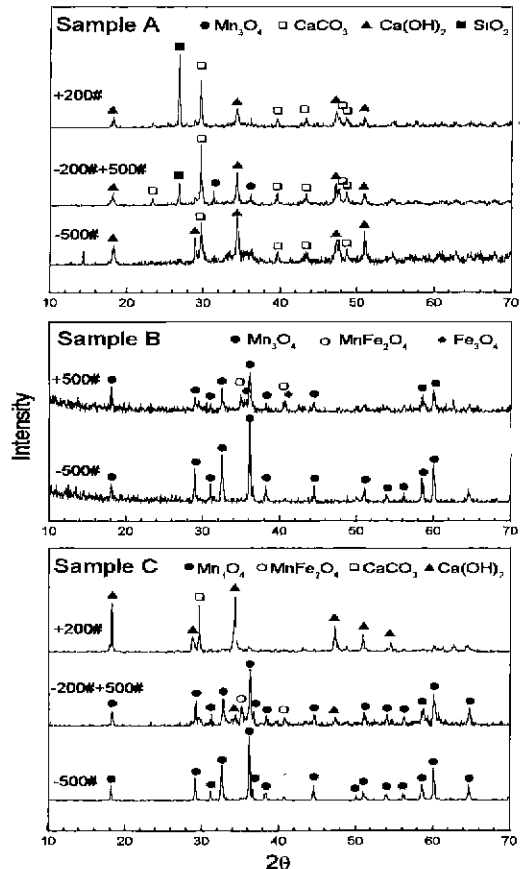
Element Point	Mn	Fe	Si	Ti	Cr	Mg	Na	K	Ca	O	Remark
Point 1	36.8	4.3	3.5	-	-	-	-	-	3.4	51.8	Ferromanganese oxide
Point 2	18.3	1.5	9.5	0.3	-	-	0.4	1.7	0.1	57.1	Silicomanganese oxide

**Table 3.** Results of sizing on the dusts from ferroalloy manufacture (wt. %)

Sample Content	Sample A			Sample B			Sample C		
	+200#	-200# +500#	-500#	+200#	-200# +500#	-500#	+200#	-200# +500#	-500#
Yield	5.1	9.3	79.8	0	2.3	97.5	53.3	6.0	35.2
Mn	11.12	14.46	13.52	-	39.18	63.16	27.51	44.93	56.59
Fe	11.19	7.10	3.01	-	16.75	1.64	4.81	8.90	2.01
Ca	24.45	26.57	29.68	-	5.91	0.41	22.86	6.56	1.25
Si	5.02	4.75	3.75	-	3.27	0.38	4.56	2.66	0.79

선의 강도가 비교적 높게 나타난 물질로는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ 의 칼슘화합물과  $\text{SiO}_2$ 로 확인되지만, 전체적으로 X선회절의 강도가 낮을 뿐만 아니라 반가폭도 크고 Back ground값에 가까운 낮은 피크들이 많이 나타나므로 시료를 구성하는 물질들의 결정화도가 낮음을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 나타낸 성분에서 A시료의 Mn과 Fe의 함량이 각각 13.51%, 3.50% 임에도 불구하고 함망간이나 함철 화합물의 회절선은 거의 나타나지 않는다. 그러므로 Mn과 Fe의 존재상태를 알아보기 위하여 A시료를 약산으로 처리하여 칼슘화합물들을 제거하고, 재차 비중이 2.96인 테트라브로모페탄에 의한 중액선별로 대부분의  $\text{SiO}_2$ 와 유리탄소를 제거한 다음, EPMA로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. EPMA의 결과에 의하면 비정질 물질들은 대부분이 망간을 주성분으로 하는 물질(Point 1)과 망간과 규소를 주성분으로 하는 물질(Point 2)로 인정되지만, 이들이 모두 산소의 함량이 높게 나타나므로 페로망간과 실리 콘망간이 산화된 물질로 추정할 수 있겠다.

B시료의 X선회절 분석은 주로  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (Hausmannite)의 회절선만이 나타난다. 이는 AOD 공정에서 고탄소 페로망간에 산소를 불어 넣으므로 발생하는 분진 중에서  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 가 미립이기 때문에 주로 Cooler에 침강되지 않고 Bag Filter까지 운반되어 포집되는 것으로 생각되며, 망간산화물 중에서  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 가 생성되는 것은 분진이 발생될 때의 온도가  $1000^\circ\text{C}$  이상이였음을 의미한다고 볼 수 있다.<sup>67)</sup> 그리고 C시료의 X선회절 패턴에서는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ 의 회절선이 나타난다. 이는



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of various size group of the dusts from ferroalloy manufacture.

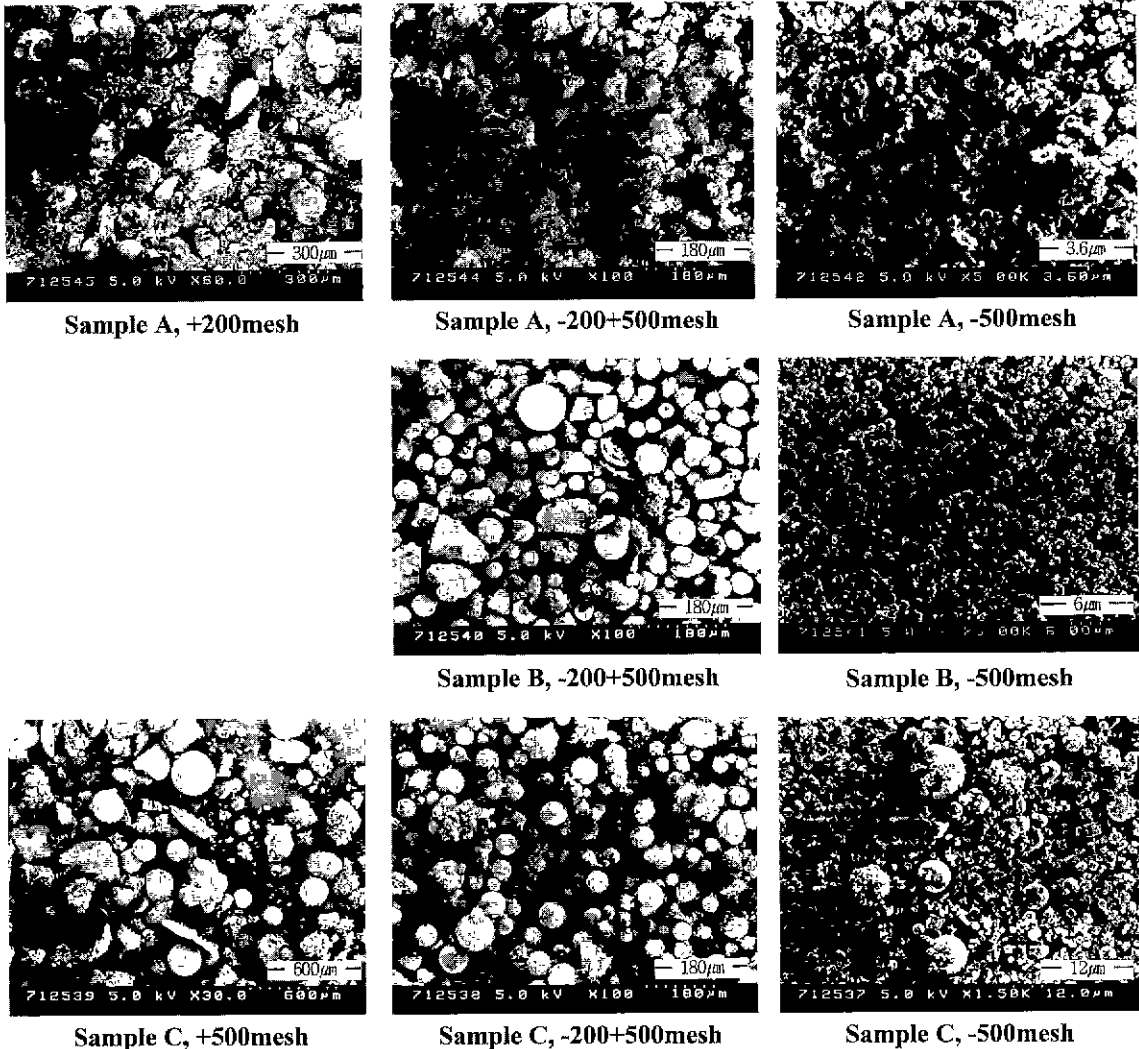


Fig. 5. Scanning Electronic Micrographs of the dusts in various size group.

B시료와 C시료가 동일한 AOD 공정에서 발생되었음에도 불구하고 Fe, Ca를 함유하는 물질들은 비교적 굵은 입자를 형성하여 Cooler부분에서 침강에 의한 분급이 이루어진 것으로 생각된다

각 분진을 200 mesh 이상, 200~500 mesh, 500 mesh 이하의 입단으로 습식사분하여 각 입단의 분율과 주요 원소의 함량을 Table 3에, X선회절 분석의 결과는 Fig. 4에, 그리고 SEM으로 관찰된 형상을 Fig. 5에 나타내었다.

A시료는 200 mesh 이상의 입단이 5.1%이며, 형상은 판상에서 구형에 이르는 입자와 미세한 입자의 응집체로 관찰되고, EDS(Energy Dispersive Spectrometer)분

석<sup>8)</sup>에 따르면 판상의 입자는 Table 2의 Point 2와 유사한 화학조성이므로 실리콘망간의 산화물로 추정되고, 구형입자는 Table 2의 Point 1과 유사한 화학조성으로 페로망간의 산화물로 추정된다. 그리고 불규칙한 입자는 대부분이 CaCO<sub>3</sub>로 추정되며 약간의 SiO<sub>2</sub>도 관찰되었다. 미세한 입자들이 응집하여 형성된 응집체들은 CaO의 수화반응에 의해 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>로 추정되며, 다량의 Fe와 Mn을 함유하므로 페로망간산화물의 미립자도 혼합되어 있는 것으로 생각된다. A시료의 200~500 mesh 입단은 9.3%로, 입자들의 형상은 200 mesh 이상의 입단과 거의 같으나 판상입자의 존재율이 다소

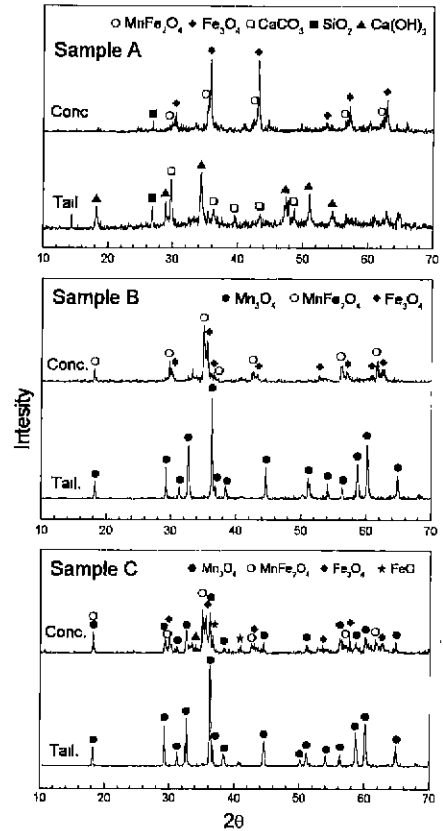
**Table 4.** Results of magnetic separation on the dusts from ferroalloy manufacture (wt %)

Content	Sample A			Sample B			Sample C		
	Conc.	Midd.	Tail.	Conc.	Midd.	Tail.	Conc.	Midd.	Tail.
Yield	4.3	4.0	87.2	4.6	5.7	86.7	8.7	32.4	56.3
Mn	20.72	19.43	13.39	35.78	40.72	65.24	25.27	36.14	47.52
Fe	23.54	17.54	1.73	25.15	9.06	1.02	22.35	7.15	0.87

증가하였다. 그리고 500 mesh 이하의 입단은 79.8%로, EDS 분석에 의하면 대부분이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 추정되는 미립자들이 분산된 상태로 존재하고, 폐로망간의 산화물로 추정되는  $10\ \mu\text{m}$ 이하의 미세한 구형입자도 관찰되었으나 200 mesh이상의 입단에 존재하는 구형입자에 비하여 Mn의 함량이 높다. X선회절 분석결과(Fig. 4-A)는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 회절선이 나타나며, 이들 중에서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  피크는 시료의 입도가 작을수록 회절강도가 약해지고  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 회절강도는 강해지는 경향을 보인다. A시료에서 500mesh 이하의 입자를 회수한다면 Table 3에서와 같이 Mn 13.52%, Fe 3.01%, Ca 29.68%, Si 3.75%의 조성을 갖는 분진을 79.8%의 회수율로 얻을 수 있으나, Mn의 함량이 증가하지 않으므로 입도분급의 필요성이 전혀 없는 것으로 판단된다.

B시료에는 200 mesh 이상의 입자들이 존재하지 않으며, 200~500 mesh의 입자들은 2.3%의 비율로 존재하고 형상은 A시료와 유사하였으나 구형입자의 비율이 높은 경향이며, 500 mesh 이하의 입단은 97.5%이고 대부분이  $0.2\sim 2\ \mu\text{m}$ 의 구형입자로 존재한다. 그리고 X선회절 분석결과(Fig. 5-B)에 의하면 500 mesh 이하의 입단에 존재하는 결정질 물질은  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  뿐이며, 200~500 mesh 입단에는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  외에 약간의  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 확인되지만 회절선의 강도가 약하고 back ground 값과 반가폭이 크기 때문에 비정질 물질들도 상당량 포함되었을 것으로 생각된다. B시료를 500 mesh로 분급하여 500 mesh 이하의 입자를 회수한다면 Table 3에서와 같이 Mn 63.16%, Fe 1.64%, Ca 0.41%, Si 0.38%의 조성을 갖는 분진을 97.5%의 회수율로 얻을 수 있으며, 분급전의 조성과의 비교 할 때 Fe의 함량을 다소 감소시킬 수 있겠다.

C시료는 200 mesh 이상의 입단이 53.3%로 매우 많으며, 구형과 불규칙상 그리고 미세한 입자의 응집체로 존재한다. 또한 200~500 mesh 입단에서는 불규칙상이 감소하고 구형입자들이 증가하며, 500 mesh 이하의 입단에서는 거의 구형입자 만이 관찰된다. 그리고 X선회절



**Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of the products from magnetic separation on the dusts from ferroalloy manufacture.

분석(Fig. 5-C)에 의하면 200 mesh 이상의 입단에서  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 회절선이 나타나지만, 합금철의 산화물은 결정화도가 낮거나 함유율이 적기 때문에 회절선이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 200~500 mesh 입단에서는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 회절선이 대부분이고 약간의  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  회절선들도 나타나지만, 500 mesh 이하의 입단에서는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 회절선 만이 나타난다. C

시료를 500 mesh로 분급하여 500 mesh 이하의 입자를 회수한다면 Table 3에서와 같이 Mn 56.59%, Fe 2.01%, Ca 1.25%, Si 0.79%인 분진을 35.2%의 회수율로 얻을 수 있다. 따라서 C시료를 분급하면 불순물이 적고 Mn의 함량이 높은 산물을 얻을 수는 있으나, Mn의 실수율(회수율×Mn함량÷원시료의 Mn함량)이 45.7% 정도까지 낮게 된다. 이와 같이 Mn의 실수율이 낮은 이유는 비정질인 합금철의 산화물에 Mn이 많이 함유되어 조립자로 제거되기 때문인 것으로 생각된다.

분진에 함유된 Fe성분은 대부분이 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>나 합금철의 산화물(Mn<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)을 형성하기 때문에 Spinel 구조를 가져 자성을 띠는 것이므로 Fe성분을 제거하기 위한 자력선별의 가능성을 조사하였다. 실험은 시료 100 g을 증류수 2 l에 풀어 약 5%의 현탁액을 만든 다음, 이들을 3000Gauss이고 극간 거리가 5 cm가 되도록 제작한 자선기에서 20분간 선별하였다. 3회의 자선에서 미부착물질을 광미(Tailing)로 하고, 다시 2회의 정선으로 회수된 물질을 정광(Concentration)으로, 미부착물질을 중광(Middling)으로 하여, 각각의 분율과 Mn, Fe의 함량을 Table 4에 나타내고, 정광과 광미에 대한 X선회절분석의 결과는 Fig. 6으로 나타내었다.

Table 4에서 알 수 있듯이 자선정광의 실수율은 A시

료가 4.3%, B시료 4.6%, C시료 8.7% 이지만, Fe의 제거율(정광의 수율×정광의 Fe함량÷원시료의 Fe함량)은 A시료가 28.9%, B시료 49.0%, C시료 42.4%로 계산되므로 자력선별로 상당량의 철분이 제거될 수 있음을 알 수 있다. 그리고 A시료와 B시료에서 자력선별로 분리한 산물의 X선회절분석 결과(Fig. 6)를 원시료의 X선회절분석 결과(Fig. 3)와 비교하면 광미는 원시료와 유사하지만, 정광에서는 원시료에서 나타나지 않았던 자성물질이 농축되어서 A시료에서 주로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 약간의 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가, B시료에서는 주로 Mn Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 약간의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 나타난다. 또한 C시료의 정광에는 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 외에 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>도 나타나지만, 광미에서는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 피크 만이 나타난다.

C시료에서 500 mesh 이상의 입단에 Mn이 27~44%

Table 5. Results of EDS on the magnetic concentration of 500mesh over size in sample C (atom.%)

Target	Element	Mn	Fe	O	Mn/Fe
Fig. 7 (A)		50.7	12.2	37.3	4.16
Fig 7 (B)		49.1	14.3	36.3	3.43
Fig 7 (E)		39.0	22.2	38.8	1.75

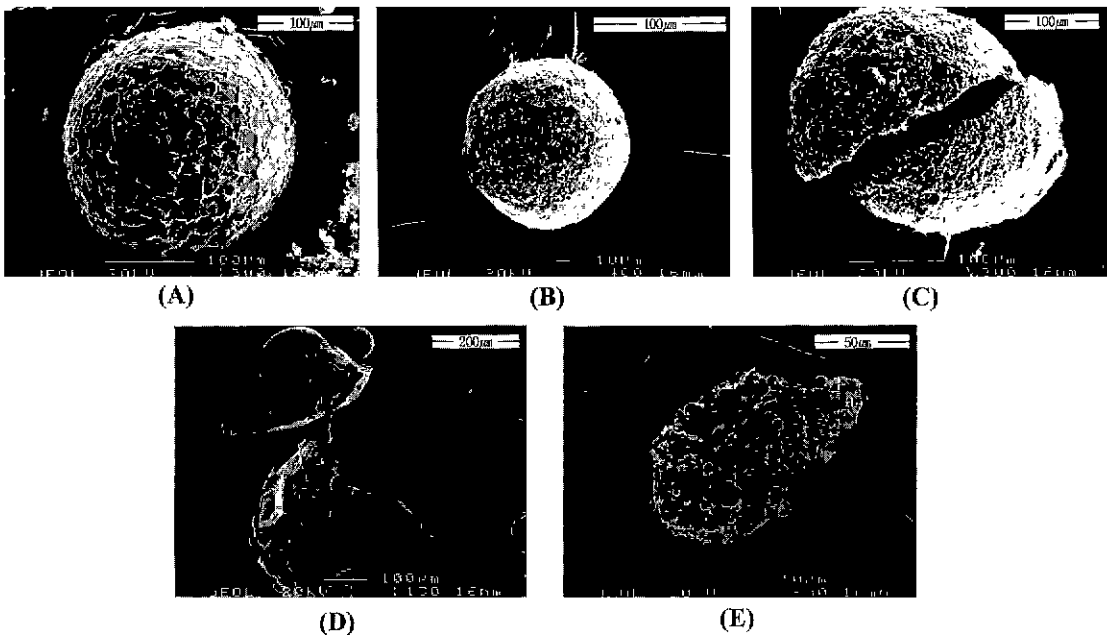


Fig. 7. Scanning Electronic Micrographs of the magnetic concentration of 200mesh over size in sample C.

(Table 3)로 함유되고, 자선의 정광과 중광에 Mn이 25~36%(Table 4)로 함유되므로 입도분급이나 자력선별에서 Mn의 실수율이 낮아지는 현상을 보이게 된다. 이와같이 Mn의 실수율이 낮아지는 원인을 규명하기 위하여 C 시료를 사분하여 얻은 500 mesh 이상의 산물을 다시 3000Gauss로 자선하여 얻은 상자성 시료(정광)를 SEM과 EDS로 분석하여 Table 5와 Fig. 7에 나타내었다.

결과에 의하면 이들의 형상은 주로 구형이지만, 구형입자가 파괴되어 생긴 것으로 보이는 파편들도 20~30% 정도 함유되어 있다. Fig. 7(A)는 구형의 입자들 중에서 비교적 표면이 매끄러운 입자이고 (B)는 표면에 무수히 많은 돌기가 보이는 입자이며, EDS 결과(Table 5)에서 Mn/Fe비가 (A)는 4.16 (B)는 3.43으로 페로망간과 유사하고 산소를 많이 함유하므로 용융된 페로망간이 산화된 것으로 생각된다. 그리고 파편입자들의 EDS 결과도 (A) 또는 (B)와 거의 동일하기 때문에 대부분 속이 빈 구형입자가 깨어져 생긴 모양으로 인정된다. (C)는 깨어져 붙어있는 모양이며 (D)는 깨어진 입자의 내측으로 보이는 부분이다. 그리고 (E)도 이러한 파편의 일부로 생각되지만 EDS의 결과에 의하면 Mn/Fe비가 1.75로 낮게 나타나고 그 표면에 10  $\mu\text{m}$  이하의 미립자들이 보여진다. 따라서 AOD공정에서 취입되는 기체(아르곤과 산소)에 의해 용융된 페로망간의 포말들이 형성되고, 산소에 의해 산화되어 비정질의 페로망간 산화물( $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ )이 생성되며, Fe보다 산화되기 쉬운 Mn성분이  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 로 탈리되므로 Mn의 함량이 감소하고 상대적으로 Fe가 증가하여 결정질의  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  입자가 생성되는 것으로 보이며, 이와 같은 현상에서 탈리된  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 는 미립이기 때문에 주로 Bag Filter에 포집되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 합금철 제조공정에서 발생하는 분진에서 망간을 재활용하기 위한 자료를 얻을 목적으로 분진의 입도와 형상 그리고 자성에 따른 조성의 변화를 조사하였다.

1. 고탄소페로망간과 실리콘망간의 제조공정에서 발생하는 분진의 메디안경은 6.0  $\mu\text{m}$ 이고, 판상에서 구형에 이르는 입자와 응집체로 존재한다. 판상입자는 실리콘망간의 산화물로, 구형은 페로망간의

산화물로, 불규칙상은  $\text{CaCO}_3$ 로, 응집체는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 추정된다. 성분은 주로 칼슘과 망간으로 Ca이 25.4% Mn은 13.5%이고, 망간 성분은 주로 합금철의 산화물로 존재한다. 입도분급과 자력선별로는 망간의 함량을 높이기 어려울 것으로 판단된다.

2. 중 저탄소페로망간의 제조공정에서 발생하는 분진 중에서 Bag Filter에 포집되는 분진은 0.2~2  $\mu\text{m}$ 의 구형이고, Mn함량이 63.1%이며, 주로  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 상태로 존재하기 때문에 망간을 재활용하기 위한 좋은 원료가 될 수 있다.
3. 중·저탄소페로망간의 분진 중에서 Cooler부문에 포집되는 분진의 메디안경은 5.8  $\mu\text{m}$ 이고, 13  $\mu\text{m}$ 를 기준으로 크게 2개의 입단으로 나누어지며, 미립자의 입단에  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 구형입자가, 조립자의 입단에는  $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 의 속이 빈 구형입자와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 입자들이 농집되는 경향이 크다. 분진의 Mn함량은 43.6%이며, 입도분급이나 자력선별로 Mn의 품위를 높일 수는 있으나  $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 가 제거되므로 Mn의 실수율이 46%에 지나지 않는다.

#### 후 기

본 연구는 1997년도 인하대학교와 1998년도 에너지자원기술개발사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 한국철강신문 “기초철강지식”, 95, 한국철강신문사 (1996)
2. B.B. Cullity, 한봉희 : “X선회절”, 498-501, 반도출판사 (1990).
3. 조동성 : “분체공학”, 121-142, 금강문화사 (1997)
4. Terence Allen : “Particle size measurement”, 3rd, 126, Chapman and Hall (1991).
5. 손병찬 “자원처리공학”, 235-246, 보진제 (1993)
6. Kotaro Honda : “Thermobalance Analysis”, 37, 技術書院 (1962).
7. R.C. Mackenzie : “Differential Thermal Analysis”, 286-291, Academic press (1978).
8. Joseph I Goldstein. “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, 222-261, Plenum Press (1981).





**조 동 성**

- 1961년 인하공과대학 광산공학과 공학사
- 1962년 인하공과대학 대학원 공학석사
- 1975년 인하대학교 대학원 공학박사
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수



**박 찬 훈**

- 1964년 인하공과대학 광산공학과 공학사
- 1967년 인하공과대학 대학원 공학석사
- 1977년 일본 京都 대학 공학박사
- 1985년 한국동력자원연구소
- 현재 인하대학교 자원공학과 교수



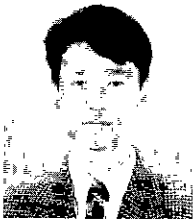
**서 순 일**

- 1979년 일본 關西대학교 경영학과 학사
- 현재 인천전강주식회사 대표이사



**신 강 호**

- 1981년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1983년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 현재 삼척대학교 자원공학과 부교수



**조 영 근**

- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1999년 인하대학교 대학원 공학석사
- 현재 한국전자재제시험연구원 연구개발부



**현 종 영**

- 1990년 상지대학교 자원공학과 공학사
- 1992년 인하대학교 대학원 공학석사
- 1999년 인하대학교 대학원 공학박사
- 현재 한국자원연구소 활용소재부

**송 영 준**

- 1986년 인하대학교 자원공학과 공학사
- 1988년 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 일본 자원환경기술종합연구소 소재자원부